

HIGH PRESSURE HYDROGEN STORAGE TANK

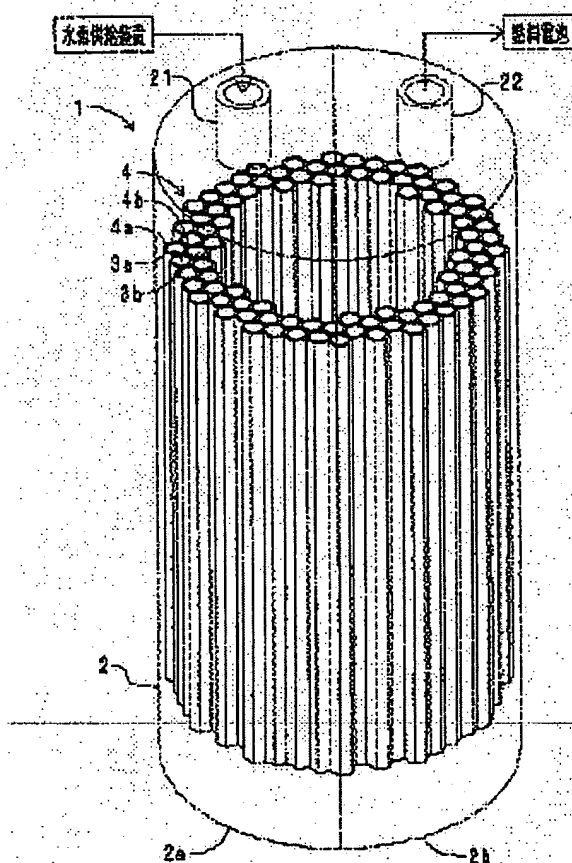
Patent number: JP2004307949
Publication date: 2004-11-04
Inventor: KAWAI YASUAKI; KOJIMA YOSHITSUGU; NITOU TAKEHIRO; SHINOSAWA TAMIO
Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC;; TOYOTA MOTOR CORP
Classification:
- **International:** C22C14/00; F17C11/00
- **European:**
Application number: JP20030104156 20030408
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2004307949

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high pressure hydrogen storage tank large in hydrogen storage capacity.

SOLUTION: The high pressure hydrogen storage tank 1 is provided with a tank 2 and hydrogen storage alloys 3a and 3b stored in the tank 2. The hydrogen storage alloys 3a and 3b comprise a Ti-Mn based primary hydrogen storage alloy having a high dissociation pressure and consisting of a Laves phase, and a second hydrogen storage alloy having a high dissociation pressure, consisting of a Laves phase or a BCC (body-centered cubic) structure and having a hydrogen hoard content of ≥ 0.6 wt% at an ordinary temperature under 0.1 MPa. Since the second hydrogen storage alloy having a high hydrogen hoard content is included, even in the case the hydrogen storage alloy is exposed to the air, the oxidation reaction of the Ti-Mn based alloy can be suppressed.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-307949

(P2004-307949A)

(43) 公開日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(51) Int. Cl.⁷

F1

テーマコード(参考)

C22C 14/00

C22C 14/00

A

4G140

F17C 11/00

F17C 11/00

C

5H027

// C01B 3/00

C01B 3/00

A

H01M 8/04

H01M 8/04

J

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願2003-104156(P2003-104156)

(22) 出願日

平成15年4月8日(2003.4.8)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(74) 代理人 100081776

弁理士 大川 宏

(72) 発明者 河合 泰明

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 小島 由継

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

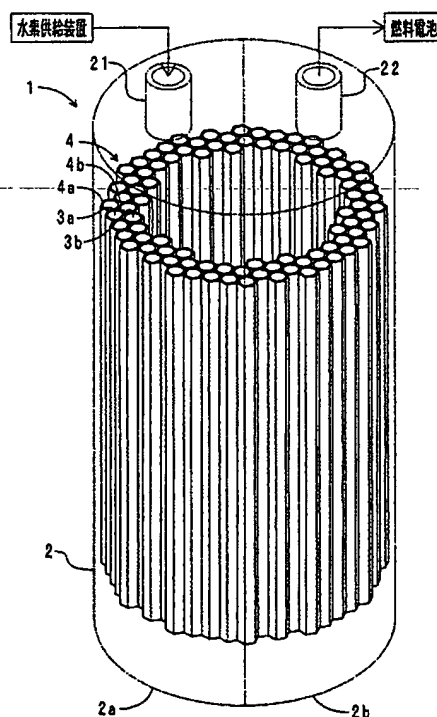
(54) 【発明の名称】 高圧水素貯蔵タンク

(57) 【要約】

【課題】水素貯蔵量が多い高圧水素貯蔵タンクを提供する。

【解決手段】高圧水素貯蔵タンク1は、タンク2と、タンク2に収容された水素吸蔵合金3a、3bとを備える。水素吸蔵合金3a、3bは、高解離圧であってラーベス相からなるTi-Mn系の第一水素吸蔵合金と、高解離圧であってラーベス相あるいはBCC構造からなり、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量が0.6wt%以上である第二水素吸蔵合金とを含む。死蔵水素量の大きな第二水素吸蔵合金が含まれるため、水素吸蔵合金が大気に曝された場合であっても、Ti-Mn系合金の酸化反応が抑制される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

タンクと、該タンクに収容された水素吸蔵合金とを備える高圧水素貯蔵タンクであって、前記水素吸蔵合金は、高解離圧であってラーベス相からなるTi-Mn系の第一水素吸蔵合金と、高解離圧であってラーベス相あるいはBCC構造からなり、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量が0.6wt%以上である第二水素吸蔵合金と、を含む高圧水素貯蔵タンク。

【請求項2】

前記第二水素吸蔵合金の含有割合は、該第二水素吸蔵合金と前記第一水素吸蔵合金との合計質量を100wt%とした場合に、10wt%以上50wt%以下である請求項1に記載の高圧水素貯蔵タンク。

【請求項3】

前記水素吸蔵合金全体の、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量は、該水素吸蔵合金全体の質量を100wt%とした場合の0.5wt%以上である請求項1に記載の高圧水素貯蔵タンク。

【請求項4】

前記第二水素吸蔵合金は、少なくとも前記タンクの側壁内周面近傍に配置されている請求項1に記載の高圧水素貯蔵タンク。

【請求項5】

前記第一水素吸蔵合金と前記第二水素吸蔵合金との混合粉末から成形された成形体、および該第一水素吸蔵合金の粒子と該第二水素吸蔵合金の粒子とが複合化された複合化粒子のうち少なくとも一方が、前記タンクの側壁内周面近傍に配置された請求項1に記載の高圧水素貯蔵タンク。

【請求項6】

前記第一水素吸蔵合金は、Ti-Cr-Mn系合金である請求項1に記載の高圧水素貯蔵タンク。

【請求項7】

前記第一水素吸蔵合金は、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.0 < x < 1.2$ 、 $1.0 < y < 1.4$)で表される合金である請求項1に記載の高圧水素貯蔵タンク。

【請求項8】

さらに炭素系水素吸蔵材料を含む請求項1に記載の高圧水素貯蔵タンク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池等の水素利用装置に水素を供給するための高圧水素貯蔵タンクに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、二酸化炭素の排出による地球の温暖化等の環境問題や、石油資源の枯渇等のエネルギー問題から、化石燃料の代替燃料として水素が注目されている。例えば、水素と酸素との電気化学的により発電する燃料電池は、発電効率が高く、排出されるガスがクリーンで環境に対する影響が極めて少ない。そのため、燃料電池は、発電用、低公害の電気自動車用電源等、種々の用途への使用が期待されている。

【0003】

燃料電池等の水素利用装置に水素を供給する装置として、例えば、耐圧容器に水素吸蔵合金を収容した水素貯蔵タンクが提案されている。水素吸蔵合金は、所定の条件下で可逆的に水素を吸蔵・放出することができ、水素を金属水素化物という安全な固体の形で貯蔵することができる。水素吸蔵合金のなかでも、Ti-Mn系合金は、水素吸蔵量が大きく、水素との反応速度も大きい。また、組成にもよるが、15MPa以上の高圧下での水素吸

蔵量が大きく、かつ低温から常温までの広い温度範囲で水素を吸蔵・放出できる。そのため、高圧で使用される水素貯蔵タンクには、特に有用である。

【0004】

しかし、Ti-Mn系合金は、水素との反応速度が大きいため、例えば、水素の吸蔵・放出に伴う微粉化により活性面が表出した状態では、非常に活性が高くなる。したがって、そのような活性な状態で、Ti-Mn系合金が大気に曝された場合には、合金の表面が急激に酸化され、酸化反応に伴う発熱によって合金の温度が上昇するおそれがある。そのため、Ti-Mn系合金を使用する場合には、同合金が大気へ曝された場合を想定した何らかの対策を講じることが望ましい。

【0005】

水素吸蔵合金粉末の酸化反応を抑制する手段として、例えば、粉末化した水素吸蔵合金に酸素を供給し、混合、攪拌することにより、予め水素吸蔵合金粉末の表面に酸化膜を生成させておく方法がある（例えば、特許文献1参照。）。

【0006】

【特許文献1】

特開平8-157904号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1に記載された方法では、Ti-Mn系合金の水素吸蔵・放出能を損なわずに、上述した酸化反応を抑制することは困難である。したがって、Ti-Mn系合金に対して、有効な手法とはいえない。

【0008】

本発明は、このような実状を鑑みてなされたものであり、Ti-Mn系合金の優れた水素吸蔵・放出能を生かし、水素貯蔵量が大きい高圧水素貯蔵タンクを提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の高圧水素貯蔵タンクは、タンクと、該タンクに収容された水素吸蔵合金とを備える高圧水素貯蔵タンクであって、前記水素吸蔵合金は、高解離圧であってラーベス相からなるTi-Mn系の第一水素吸蔵合金と、高解離圧であってラーベス相あるいはBCC構造からなり、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量が0.6wt%以上である第二水素吸蔵合金とを含むことを特徴とする。

【0010】

本発明者は、水素吸蔵合金について鋭意研究を重ねた結果、死蔵水素量が大きい水素吸蔵合金は、微粉化して大気に曝された場合であっても、合金表面の酸化反応がほとんど進行せず、温度も上昇しないという知見を得た。したがって、活性の高いTi-Mn系合金と、上記死蔵水素量の大きな水素吸蔵合金とを併用することによって、Ti-Mn系合金の酸化反応を抑制することができると考えた。

【0011】

ここで、「死蔵水素量」の定義を説明する。まず、水素吸蔵合金に対して、所定の圧力で水素を吸蔵させる。同合金に最初に吸蔵された水素量を「一回目水素吸蔵量(wt%)」とする。その後、常温下、0.1MPaまで圧力を下げて水素を放出させた後、再び最初と同じ条件で、同合金に対して水素を吸蔵させる。その際に吸蔵された水素量を「二回目水素吸蔵量(wt%)」とする。そして、一回目水素吸蔵量と二回目水素吸蔵量との差を死蔵水素量とする。つまり、「死蔵水素量」(wt%) = 「一回目水素吸蔵量(wt%)」 - 「二回目水素吸蔵量(wt%)」となる。なお、水素の吸蔵・放出を二回以上繰り返した場合、二回目以降に吸蔵される水素量は、二回目水素吸蔵量とほぼ同じ値となる。そのため、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量とは、常温下、0.1MPaでは放出されずに水素吸蔵合金に残存している水素量を意味するものとなる。

【0012】

本発明の高圧水素貯蔵タンクは、上記知見に基づいてなされたものであり、二種類の水素吸蔵合金を含む。一つは、高解離圧であってラーベス相からなるTi-Mn系の第一水素吸蔵合金である。もう一つは、高解離圧であってラーベス相あるいはBCC構造からなり、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量が0.6wt%以上である第二水素吸蔵合金である。以下、本発明の高圧水素貯蔵タンクに収容された水素貯蔵合金が大気に曝された場合に、第一水素吸蔵合金であるTi-Mn系合金の酸化反応が、どのようにして抑制されるかを説明する。

【0013】

第二水素吸蔵合金の死蔵水素量は、0.6wt%以上と大きい。そのため、第二水素吸蔵合金では、大気中でも合金表面の酸化反応がほとんど進行せず、温度の上昇もない。一方、第一水素吸蔵合金では、大気中の酸素により合金表面が酸化され、合金の温度が上昇すると考えられる。ここで、第一水素吸蔵合金で発生した熱は、第二水素吸蔵合金へ伝達する。その結果、第二水素吸蔵合金の温度が上昇する。すると、常温では放出されずに第二水素吸蔵合金に残存していた水素が、放出され易くなる。第二水素吸蔵合金から水素が放出されると、その水素は大気中の酸素と反応して水となる。生成された水により、第二水素吸蔵合金の表面は冷却される。水による冷却と第二水素吸蔵合金自身の冷却とにより、第一水素吸蔵合金も冷却される。その結果、第一水素吸蔵合金の酸化反応は抑制され、温度上昇が緩和されると考えられる。

【0014】

このように、本発明の高圧水素貯蔵タンクは、水素吸蔵合金の一つとして、死蔵水素量の大きい第二水素吸蔵合金を含むため、仮に収容された水素吸蔵合金が大気に曝された場合であっても、高活性なTi-Mn系合金の酸化反応が抑制される。

【0015】

また、第一水素吸蔵合金および第二水素吸蔵合金は、ともに高解離圧である。ここで、「高解離圧」とは、合金の圧力-組成等温線（以下、「PCT曲線」と称す。）を常温にて測定した場合において、等温線の水平部分（以下、「プラトー領域」と称す。）が、1MPa以下の圧力で現れないことを意味する。つまり「高解離圧」な合金では、常温下では、1MPaを超えた圧力でプラトー領域が現れることになる。このように、本明細書では、常温における解離圧（平衡水素圧力）が1MPaを超えている合金を「高解離圧」な合金とする。本発明の高圧水素貯蔵タンクには、高解離圧な二種類の水素吸蔵合金が収容されている。これら第一および第二水素吸蔵合金は、高圧下における水素吸蔵量が大きい。したがって、例えば、本発明の高圧水素貯蔵タンクを、35MPa等の極めて高圧として使用する場合には、上記水素吸蔵合金における優れた水素吸蔵能がより発揮される。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の高圧水素貯蔵タンクについて詳細に説明する。なお、本発明の高圧水素貯蔵タンクは、下記の実施形態に限定されるものではない。本発明の高圧水素貯蔵タンクは、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【0017】

本発明の高圧水素貯蔵タンクは、タンクと、該タンクに収容された水素吸蔵合金とを備える。本発明の高圧水素貯蔵タンクを構成するタンクの材質は、高圧かつ低温等の広い温度範囲で使用できるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、耐圧性および熱伝導性の高いアルミニウム合金、ステンレス鋼、繊維強化プラスチック等からなるタンクを使用すればよい。また、タンクの強度を確保するため、タンクの外側にカーボンファイバーを巻き、さらにその上から樹脂等で被覆してもよい。タンクの形状は特に限定されるものではなく、円筒型、直方体型等、種々の形状を採用することができる。また、タンクの内部構造は、特に限定されるものではない。タンク内部を空洞にする他、仕切壁により複数の部屋に区画してもよい。例えば、タンク内部にハニカム構造体を収容し、タンク内部をハニカム構造に区画してもよい。

【0018】

本発明の高圧水素貯蔵タンクに収容される水素吸蔵合金は、高解離圧であってラーベス相からなるTi-Mn系の第一水素吸蔵合金と、高解離圧であってラーベス相あるいはBCC構造からなり、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量が0.6wt%以上である第二水素吸蔵合金とを含む。

【0019】

第一水素吸蔵合金であるTi-Mn系合金は、高解離圧であって、結晶構造がラーベス相であれば、その組成が特に限定されるものではない。例えば、-40℃程度の低温下であっても水素の吸蔵・放出が可能であるという理由から、第一水素吸蔵合金を、Crを含むTi-Cr-Mn系合金とすることが望ましい。具体的には、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.0 < x < 1.2$, $1.0 < y < 1.4$)、TiCrMn、TiZrMnCrV、 $Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5}$ 、 $Ti_{1.2}Cr_{1.3}Mn_{0.6}Ni_{0.1}$ 、 $Ti_{1.2}Cr_{1.3}Mn_{0.6}Al_{0.1}$ 、 $Ti_{1.15}Cr_{1.4}Mn_{0.6}La_{0.05}$ 、 $Ti_{1.15}Cr_{1.4}Mn_{0.6}Mm_{0.05}$ 、 $TiCr_{1.35}Mn_{0.6}Zn_{0.05}$ 等で表される合金が挙げられる。

【0020】

また、ラーベス相には、六方晶系C14型構造、立方晶系C15型構造、二重六方晶系C36型構造が知られている。特に、六方晶系C14型構造を有するラーベス相からなるTi-Cr-Mn系合金は、水素を吸蔵・放出する際の結晶の相転移がなく、水素の吸蔵・放出速度が大きい。なかでも、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.0 < x < 1.2$, $1.0 < y < 1.4$)で表される合金は、高圧下での水素吸蔵量が大きく、低温から常温までの広い温度範囲で水素を吸蔵・放出でき、さらに低温下でも水素吸蔵・放出速度が大きい。そのため、組成式 $Ti_xCr_{2-y}Mn_y$ ($1.0 < x < 1.2$, $1.0 < y < 1.4$)で表される合金を第一水素吸蔵合金とすると、本発明の高圧水素貯蔵タンクは、15MPa以上の高圧で多量に水素を貯蔵でき、低温から常温までの広い温度範囲で多量の水素を利用できる水素貯蔵タンクとなる。

【0021】

第二水素吸蔵合金は、高解離圧であって、結晶構造がラーベス相あるいはBCC構造であり、さらに常温、0.1MPaにおける死蔵水素量が0.6wt%以上であれば、その組成が特に限定されるものではない。例えば、ラーベス相の水素吸蔵合金として、 $Ti_{1.2}Cr_{1.4}Mn_{0.6}$ 、 $Ti_{1.3}Cr_{1.2}Mn_{0.8}$ 等が挙げられる。また、BCC（体心立方格子）構造の水素吸蔵合金として、TiCrVNi、TiCrVMo等のTi-Cr-V系合金、あるいは、TiCrW、TiCrMo等が挙げられる。これらの合金の死蔵水素量は、いずれも同合金の質量を100wt%とした場合の0.6wt%以上となる。なお、上記第一水素吸蔵合金は、死蔵水素量が0.6wt%よりも少ない合金となる。

【0022】

第一水素吸蔵合金と第二水素吸蔵合金との含有比は、特に限定されるものではない。特に、第一水素吸蔵合金の酸化反応を抑制する効果をより高くするという観点から、第一水素吸蔵合金と第二水素吸蔵合金との合計質量を100wt%とした場合に、第二水素吸蔵合金の含有割合を10wt%以上とすることが望ましい。一方、水素吸蔵・放出量を考慮した場合には、第二水素吸蔵合金の含有割合を50wt%以下とすることが望ましい。第二水素吸蔵合金の含有割合を30wt%以下とするとより好適である。

【0023】

また、同様に、第一水素吸蔵合金の酸化反応を抑制する効果をより高くするという観点から、本発明の高圧水素貯蔵タンクに収容された水素吸蔵合金全体の、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量は、該水素吸蔵合金全体の質量を100wt%とした場合の0.5wt%以上であることが望ましい。

【0024】

本発明の高圧水素貯蔵タンクは、第一水素吸蔵合金と第二水素吸蔵合金とを含むものであ

ればよい。例えば、塊状の両合金を所定の大きさに粉碎し、それら粉碎片を混合してタンクに収容すればよい。また、両合金の粉末を混合し、その混合粉末を成形した成形体をタンクに収容してもよい。成形体とする場合には、タンクへの収容が容易となる利点がある。成形は、既に公知の方法で行えばよい。例えば、混合粉末を所定の加圧、加熱下で焼結する方法や、非水系のバインダーを利用した方法等で成形することができる。なお、成形体の形状、大きさ等は、タンクの大きさや内部構造等に応じて適宜決定すればよい。さらに、両合金の粒子を複合化した複合化粒子をタンクに収容してもよい。この場合、例えば、所定の温度、不活性雰囲気下にて、メカニカルアロイング、メカノヒュージョン等の機械的剪断力により、両合金の個々の粒子を結合させればよい。第一水素吸蔵合金の酸化反応をより有効に抑制するという観点から、複合化粒子は、第一水素吸蔵合金の粒子の表面を第二水素吸蔵合金の粒子が覆うような態様が好適である。複合化粒子の大きさは、特に限定されるものではない。例えば、粒子の長軸径を500 μ m程度とすればよい。

【0025】

また、第一水素吸蔵合金と第二水素吸蔵合金とを混合せず別々に収容しても構わない。この場合は、両合金を粉碎した粉碎片を、それぞれタンクに収容すればよい。また、両合金の粉末からそれぞれ成形された成形体をタンクに収容してもよい。但し、第一水素吸蔵合金の酸化反応をより有効に抑制するという観点から、第二水素吸蔵合金は、少なくともタンクの側壁内周面近傍に配置されることが望ましい。タンクの側壁内周面近傍は、タンク内において最も外側となる部位である。したがって、その部位に第二水素吸蔵合金を配置し、それよりも内側に第一水素吸蔵合金を配置することで、第一水素吸蔵合金は大気に曝され難くなる。その結果、第一水素吸蔵合金の酸化反応が有効に抑制される。ここで、第二水素吸蔵合金は、タンクの側壁内周面近傍の全域に満遍なく配置されてもよく、また、適宜分散して配置されてもよい。なお、第二水素吸蔵合金は、タンクの側壁内周面近傍の他、さらにタンク内の他の部位に配置されていてもよい。

【0026】

さらに、上述した混合粉末の成形体や複合化粒子と、第一水素吸蔵合金とを組み合わせ収容してもよい。この場合、第一水素吸蔵合金と第二水素吸蔵合金との混合粉末から成形された成形体、および第一水素吸蔵合金の粒子と第二水素吸蔵合金の粒子とが複合化された複合化粒子のうち少なくとも一方が、タンクの側壁内周面近傍に配置された態様を採用することが望ましい。すなわち、本態様では、混合粉末の成形体や複合化粒子を構成する第二水素吸蔵合金が、タンクの側壁内周面近傍に配置されていることになる。したがって、混合粉末の成形体や複合化粒子よりも内側に第一水素吸蔵合金を配置することで、第一水素吸蔵合金の酸化反応を有効に抑制することができる。なお、この場合も、混合粉末の成形体や複合化粒子は、タンクの側壁内周面近傍の全域に満遍なく配置されてもよく、また、適宜分散して配置されてもよい。

【0027】

本発明の高圧水素貯蔵タンクは、上記第一および第二水素吸蔵合金に加え、他の水素吸蔵合金を含んでいても構わない。また、水素吸蔵合金の他に、さらに炭素系水素吸蔵材料を含む態様を採用することが望ましい。炭素系水素吸蔵材料は、熱伝導率が高い。このため、例えば、第一水素吸蔵合金の酸化反応が進行した場合には、炭素系水素吸蔵材料により、生じた熱の拡散が促される。また、炭素系水素吸蔵材料を含むことにより、水素の吸蔵・放出に伴う水素吸蔵合金の微粉化が抑制される。このため、大気に曝された場合であっても、第一水素吸蔵合金の酸化反応が進行し難くなる。さらに、軽量の炭素系水素吸蔵材料を含むことにより、水素貯蔵量を確保しつつタンクの軽量化を図ることが可能となる。

【0028】

炭素系水素吸蔵材料は、特に限定されるものではない。例えば、比表面積が大きく水素吸蔵量が高いという理由から、活性炭、カーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバー等の多孔質の炭素材料を用いると好適である。

【0029】

炭素系水素吸蔵材料は、例えば、水素吸蔵合金が粉砕片や粉末で収容される場合には、それらと混合してタンク内に収容すればよい。また、水素吸蔵合金が成形体にて収容される場合には、成形体が収容された隙間に炭素系水素吸蔵材料を充填すればよい。

【0030】

以下、本発明の一実施形態である高圧水素貯蔵タンクの構成等を、図を用いて説明する。図1に、本実施形態の高圧水素貯蔵タンクの透過図を示す。なお、図1中、一点鎖線は、高圧水素貯蔵タンクの外形を示す。また、図2に、ハニカム構造体の一部におけるペレットの充填状態を示す。図1に示すように、高圧水素貯蔵タンク1は、タンク2と、ペレット3a、3bとを備える。

【0031】

タンク2は、アルミニウム合金製であり、直径400mm、長さ900mmの円筒形状を呈している。タンク2は、第一分割体2aと第二分割体2bとからなる。第一分割体2aおよび第二分割体2bは、半円筒状を呈しており、両者が溶接されてタンク2を形成している。タンク2の長手方向の一端には、水素ガスが導入される導入口21、および水素ガスが放出される放出口22が設けられている。導入口21は、水素供給装置に連結される。放出口22は、燃料電池へ連結される。放出口22の開口部には、焼結金属製のフィルタが設置されている（図示せず。）。一方、タンク2の長手方向の他端は、閉塞されている。タンク2の内部には、リング状のハニカム構造体4が収容されている。ハニカム構造体4は、タンク2の側壁内周面に沿って収容されている。ハニカム構造体4の長手方向の両端部には、焼結金属製の円板状のフィルタが設置されている（図示せず。）。すなわち、ハニカム構造体4は、フィルタを介してタンク2の長手方向両端面により支持されている。タンク2の内部におけるハニカム構造体4のさらに内周側は空洞となっており、水素が充填される。

【0032】

ハニカム構造体4は、アルミニウム合金製の複数のハニカムチューブ4a、4bから構成されている。ハニカムチューブ4a、4bは、断面が六角形の筒状をなす。ハニカムチューブ4a、4bは、タンク2の長手方向に伸びる流路を持つ。ハニカムチューブ4a、4bは、タンク2の側壁内周面に沿って外側と内側の二重に配置されている。すなわち、ハニカムチューブ4aは、タンク2の側壁内周面に近い側、つまり外側に配置されている。一方、ハニカムチューブ4bは、タンク2の側壁内周面から遠い側、つまり内側に配置されている。ハニカムチューブ4a、4bの中には、それぞれペレット3a、3bが収容されている。

【0033】

ペレット3aは、 $Ti_{1.02}Cr_{0.99}Mn_{1.01}$ （第一水素吸蔵合金）と $TiCrVNi$ （第二水素吸蔵合金）との混合粉末から成形された成形体である。ペレット3aは、直径50mm、長さ50mmの円柱状を呈する。ペレット3aは、外側のハニカムチューブ4aの中に、複数個収容されている。

【0034】

ペレット3bは、 $Ti_{1.02}Cr_{0.99}Mn_{1.01}$ （第一水素吸蔵合金）の粉末から成形された成形体である。ペレット3bは、ペレット3aと同様、直径50mm、長さ50mmの円柱状を呈する。ペレット3bは、内側のハニカムチューブ4bの中に、複数個収容されている。なお、ペレット3a、3bは、本発明の高圧水素貯蔵タンクにおける水素吸蔵合金に含まれる。

【0035】

水素ガスは、水素供給装置から導入口21を介してタンク2内へ供給される。この時、放出口22は閉じた状態となっている。タンク2内に水素ガスが充填されるとともに、所定の条件下でペレット3aおよびペレット3bに水素が吸蔵される。水素ガスが充分吸蔵および充填され、タンク2内が高圧になった後、導入口21が閉じられる。その後、放出口22が開かれ、所定の条件下で水素が放出される。放出口22から放出された水素ガスは、燃料電池へ供給される。

【0036】

本実施形態の高圧水素貯蔵タンクは、以下の手順で製造される。まず、ハニカムチューブ4a、4bに所定のペレット3a、3bを入れる。次いで、第一分割体2aおよび第二分割体2bの中に、ペレット3a、3bが収容されたハニカムチューブ4a、4bを並べる。ここで、ハニカムチューブ4aは、タンク側壁内周面に沿って並べられる。また、ハニカムチューブ4bは、ハニカムチューブ4aの内側に並べられる。さらに、第一分割体2aには、円板状のフィルタをハニカムチューブ4a、4bの長手方向の両端部に設置する。最後に、第一分割体2aと第二分割体2bとを溶接してタンク2を形成する。

【0037】

なお、上記実施形態では、タンク2に、水素ガスを導入する導入口21と水素ガスを放出する放出口22とを設けた。しかし、水素ガスの導入・放出を兼ねた導入放出口を一つ設けた態様としても構わない。

【0038】

【実施例】

上記実施の形態に基づいて、第一水素吸蔵合金または第二水素吸蔵合金となる四種類の水素吸蔵合金の粉末を準備した。それらの粉末について、死蔵水素量や大気中での酸化反応の有無等を予備的に調査した。その後、準備した粉末から適宜二種類選択し、それらを所定の割合で混合して混合粉末を調製した。調製した混合粉末に対して、水素を吸蔵・放出させた後、大気曝露試験を行った。以下、順に説明する。

【0039】

〈水素吸蔵合金粉末の準備と予備的調査〉

第一水素吸蔵合金として、ラーベス相の TiCrMn 、およびラーベス相の TiZrMnCrV の二種類の合金を準備した。第二水素吸蔵合金として、ラーベス相の $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$ 、およびBCC構造の TiCrVNi の二種類の合金を準備した。

【0040】

まず、上記各々の合金を、ローラーミルで約2～3mmの大きさに粉砕し、粉末とした。そして、 TiCrMn の粉末を#1、 TiZrMnCrV の粉末を#2、 $\text{Ti}_{1.2}\text{Cr}_{1.4}\text{Mn}_{0.6}$ の粉末を#3、 TiCrVNi の粉末を#4と番号付けした。次いで、#1～#4の各合金粉末に、温度20℃、圧力0.1～25MPaにて水素を吸蔵・放出させ、各合金粉末の水素吸蔵・放出量をPCT特性測定装置（鈴木商館社製）を用いて測定した。測定は2回行った。そして、一回目の測定において、各々の合金粉末から放出された水素の質量を、その合金粉末の質量で除した値を有効水素量（wt%）とした。また、一回目の測定における水素吸蔵量（wt%）と二回目の測定における水素吸蔵量（wt%）との差を死蔵水素量（wt%）とした。上記測定後、各々の合金粉末を、内径4mm、高さ28mmの円筒容器に収容した。そして、容器上部を開放した状態で大気中に3分間放置し、各合金粉末における酸化反応の有無を観察した。表1に、#1～#4の各合金粉末の有効水素量、死蔵水素量、および酸化反応の有無を示す。

【0041】

【表1】

水素吸蔵合金	#1 TiCrMn	#2 TiZrMnCrV	#3 Ti _{1.2} Cr _{1.4} Mn _{0.6}	#4 TiCrVNi
有効水素量 (wt%)	1.8	1.7	1.6	2.0
死蔵水素量 (wt%)	0.2	0.1	0.6	1.5
酸化反応の有無	有り	有り	無し	無し

【0042】

表1に示すように、第一水素吸蔵合金である#1、#2の合金粉末の死蔵水素量は、それぞれ0.2wt%、0.1wt%と少ない。そして、#1、#2の合金粉末では、大気中にて酸化反応の進行が観察された。これに対して、第二水素吸蔵合金である#3、#4の合金粉末の死蔵水素量は、それぞれ0.6wt%、1.5wt%と多い。そして、#3、#4の合金粉末では、大気中にて酸化反応の進行が観察されなかった。これらの結果より、常温、0.1MPaにおける死蔵水素量が0.6wt%以上あるTi_{1.2}Cr_{1.4}Mn_{0.6}、TiCrVNi（第二水素吸蔵合金）は、水素の吸蔵・放出後に大気に曝されても、酸化され難いことがわかった。

【0043】

〈水素吸蔵合金の混合粉末の大気曝露試験〉

上記#1～#4の合金粉末から、適宜二種類選択し、それらを種々の割合で混合して七種

吸蔵・放出させ、各混合粉末の水素吸蔵・放出量を測定した。そして、上記予備的調査の場合と同様に、各混合粉末の有効水素量 (wt%) および死蔵水素量 (wt%) を算出した。その後、各々の混合粉末に対して、以下の手順で大気曝露試験を行った。まず、各々の混合粉末を、内径4mm、高さ28mmの円筒容器に収容した。そして、容器上部を開放した状態で大気中に3分間放置し、各混合粉末における酸化反応の有無を観察した。表2に、各混合粉末の有効水素量、死蔵水素量、および酸化反応の有無を示す。

【0044】

【表2】

混合粉末NO. (混合合金種) (質量比)	# 1 1 (#1 + #4) (9 : 1)	# 1 2 (#1 + #4) (8 : 2)	# 1 3 (#1 + #4) (5 : 5)	# 1 4 (#1 + #3) (8 : 2)
有効水素量 (wt%)	1. 9	2. 0	2. 1	1. 6
死蔵水素量 (wt%)	0. 5	0. 6	0. 8	0. 5
酸化反応の有無	無し	無し	無し	無し
混合粉末NO. (混合合金種) (質量比)	# 1 5 (#1 + #2) (8 : 2)	# 1 6 (#2 + #4) (8 : 2)	# 1 7 (#2 + #3) (8 : 2)	
有効水素量 (wt%)	1. 8	1. 9	1. 7	
死蔵水素量 (wt%)	0. 2	0. 5	0. 5	
酸化反応の有無	有り	無し	無し	

【0045】

表2において、#11～#14、#16、#17の混合粉末は、第一水素吸蔵合金と第二水素吸蔵合金とを混合した混合粉末である。一方、#15の混合粉末は、第一水素吸蔵合金どうしを混合した混合粉末である。表2に示すように、#15の混合粉末の死蔵水素量は、0.2wt%と少ない。そして、#15の混合粉末では、大気中にて酸化反応の進行

t%以上となっている。また、#11～#13の混合粉末からわかるように、第二水素吸蔵合金の含有比が大きくなるとともに、死蔵水素量も増加した。そして、これら#11～#14、#16、#17の混合粉末では、酸化反応がほとんど進行しなかった。これらの結果より、第一水素吸蔵合金と第二水素吸蔵合金とを含む混合粉末は、水素の吸蔵・放出後に大気に曝されても、酸化され難いことが確認できた。したがって、第一水素吸蔵合金と第二水素吸蔵合金とを含む本発明の高圧水素貯蔵タンクでは、仮に収容された水素吸蔵合金が大気に曝された場合であっても、水素吸蔵合金の酸化反応が抑制される。

【0046】

【発明の効果】

本発明の高圧水素貯蔵タンクは、収容される水素吸蔵合金として、高活性なTi-Mn系の第一水素吸蔵合金と、死蔵水素量の大きい第二水素吸蔵合金を含む。第二水素吸蔵合金を含むため、仮に収容された水素吸蔵合金が大気に曝された場合であっても、高活性なTi-Mn系合金の酸化反応が抑制される。また、第一水素吸蔵合金および第二水素吸蔵合金は、ともに高解離圧である。よって、両合金は、高圧下における水素吸蔵量が多い。したがって、本発明の高圧水素貯蔵タンクは、高圧下で多量の水素を貯蔵できるタンクとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施形態の高圧水素貯蔵タンクの透過図を示す。

【図2】ハニカム構造体の一部におけるペレットの充填状態を示す。

【符号の説明】

1：高圧水素貯蔵タンク

2：タンク

2a：第一分割体 2b：第二分割体 21：導入口 22：放出口

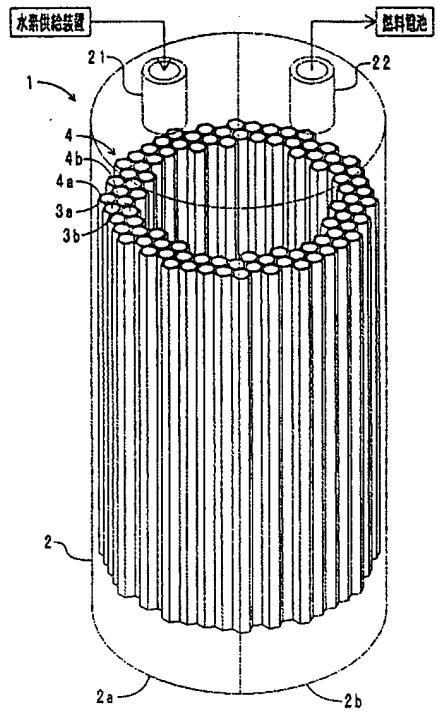
3a：ペレット（第一水素吸蔵合金+第二水素吸蔵合金）

3b：ペレット（第一水素吸蔵合金）

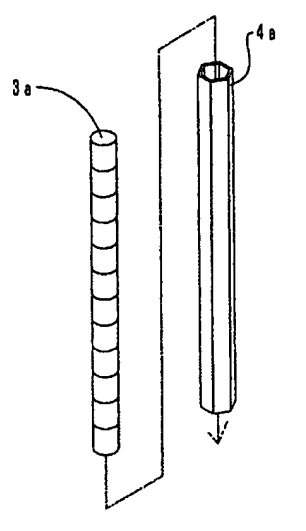
4：ハニカム構造体

4a：ハニカムチューブ（外側） 4b：ハニカムチューブ（内側）

【図1】



【図2】



(72)発明者 仁藤 丈裕
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(72)発明者 篠沢 民夫
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
Fターム(参考) 4G140 AA23 AA43
5H027 AA02 BA13 BA14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.